

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-226108

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl. B01J 31/02

C10G 45/08

C10G 49/04

(21)Application number : 05-308760 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING
CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.1993 (72)Inventor : YAMAGUCHI EIJI
URAGAMI YUJI
YOKOZUKA EIJI
UEKUSA KISAO
YAMAGUCHI TOSHIO
ABE SATOSHI
KAMO TETSUO
SUZUKI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 04331294 Priority date : 18.11.1992 Priority country : JP
04351549 09.12.1992 JP

(54) HYDROGENATION TREATMENT CATALYST FOR HYDROCARBON OIL AND
ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogenation treatment catalyst for hydrocarbon oil which has high hydrodesulfurization and hydrodenitrification activities and can easily be prepared by using one or more than two different types of additives selected from a specific group in a catalyst consisting of an alumina carrier, a specific active metal, phosphoric acid and an additive.

CONSTITUTION: A hydrogenation treatment catalyst for hydrocarbon oil consists of an alumina carrier, at least, one type of active metal selected from among the VI group metals of a periodic law table, at least, one type of active metal selected from among the VIII group metals of the periodic law table, phosphoric acid and additives as basic components. In addition, the additives are one type or more than two types selected from among dihydric or trihydric alcohols with 2 to 10 carbons contained in a molecule, or their ethers, monosaccharides, disaccharides and polysaccharides. The hydrogenation treatment catalyst of the mentioned above constitution can be filled in a reaction tower as it is, and serves in an actual operation after preliminary sulphurization using a conventional method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2900771

[Date of registration] 19.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-226108

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 31/02	M	8017-4G		
C 1 0 G 45/08	A	2115-4H		
49/04		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 37 頁)

(21)出願番号	特願平5-308760	(71)出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成5年(1993)11月15日	(72)発明者	山口 英治 千葉県市川市曾谷6-30-19-304
(31)優先権主張番号	特願平4-331294	(72)発明者	浦上 裕次 千葉県市川市中国分3-18-35
(32)優先日	平4(1992)11月18日	(72)発明者	横塚 英治 東京都江東区東砂7-17-35-312
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	植草 吉幸男 千葉県千葉市中央区都町1-45-15
(31)優先権主張番号	特願平4-351549	(74)代理人	弁理士 押田 良久
(32)優先日	平4(1992)12月9日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理触媒とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 活性が高く、且つ生産性に優れ、且つ低公害の炭化水素油の水素化脱硫、脱窒素触媒およびその製造方法を確立する。

【構成】 アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、添加物とから構成される触媒において、該添加物が1分子に含まれる炭素の数が2~10の2~3価のアルコール類またはそれらのエーテル類、単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた1種または2種以上である炭化水素油の水素化処理触媒、および、該アルミナ担体に、上記所定の活性金属とリン酸と上記添加剤とを含む含浸液を含浸し、これを200℃以下の温度で乾燥させることを特徴とする該水素化処理触媒の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、添加剤とから基本的に構成される触媒において、該添加剤が1分子に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類またはそれらのエーテル類、単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項2】 アルミナ担体が、水銀圧入法による測定で平均細孔直径が70～120オングストロームで、かつ平均細孔直径±10オングストロームの範囲内にある細孔がその全細孔容積の60%となるγ-アルミナからなる請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項3】 添加剤として用いられる1分子に当たりの炭素数が2～10の2～3価のアルコール類およびそのエーテル類は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンからなる群から選ばれたものである請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項4】 添加剤として用いられる糖類は、ブドウ糖（グルコース； $C_6H_{12}O_6$ ）、果糖（フルクトース； $C_6H_{12}O_6$ ）、麦芽糖（マルトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、乳糖（ラクトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、ショ糖（スクロース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）からなる群から選ばれたものである請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項5】 アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、添加剤とから基本的に構成される触媒において、該添加剤が1分子に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類およびこれらのエーテル類からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、添加剤量が担持活性金属合計モル量の0.05～3倍量であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項6】 添加剤がエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、ト

リメチロールエタン、トリメチロールプロパンからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の水素化処理触媒。

【請求項7】 周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属の担持量が、酸化物換算で触媒重量の10～30%相当量であり、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属の担持量が、酸化物換算で触媒重量の1～8%相当量であり、リン酸の担持量が、 P_2O_5 換算で触媒重量の1～10%相当量であることを特徴とする請求項5または6記載の水素化処理触媒。

【請求項8】 アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、添加剤とから基本的に構成される触媒において、該添加剤が単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、添加剤量が担持活性金属合計モル量の0.05～1倍量であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項9】 添加剤がブドウ糖、果糖、麦芽糖、乳糖、ショ糖からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の水素化処理触媒。

【請求項10】 周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属の担持量が、酸化物換算で触媒重量の10～30%相当量であり、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属の担持量が、酸化物換算で触媒重量の1～8%相当量であり、リン酸の担持量が、 P_2O_5 換算で触媒重量の1～10%相当量であることを特徴とする請求項8または9記載の水素化処理触媒。

【請求項11】 アルミナ担体に、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、1分子に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類またはそれらのエーテル類、単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた1種または2種以上からなる添加剤とを混合して得られた含浸液を含浸し、これを200℃以下の温度で乾燥させることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項12】 アルミナ担体が、水銀圧入法による測定で平均細孔直径が70～120オングストロームで、かつ平均細孔直径±10オングストロームの範囲内にある細孔がその全細孔容積の60%となるγ-アルミナからなる請求項11記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項13】 添加剤として用いられる1分子当たりの炭素数が2～10の2～3価のアルコール類およびそのエーテル類は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノ

10

20

30

40

50

は、 γ -アルミナ担体に活性金属を含浸担持させた後、乾燥して得た触媒、あるいは乾燥後焼成して得た触媒に、アルコキシドカルボン酸を添加し、これを200℃以下で乾燥して触媒を製造する方法が開示されている。該公報記載の実施例に従えば、確かに従来よりも反応速度定数の高い触媒が得られるものの、アルコキシドカルボン酸としてメトキシ酢酸を用いた場合のみ従来の反応速度の2倍前後の相対反応速度の触媒が得られるのである。しかしながら、上記メトキシ酢酸を用いた場合に得られる相対反応速度ですら上記現在の要求されている反応速度を満足させるには不足である。

【0010】さらに、上記メトキシ酢酸を用いる方法では、 γ -アルミナ担体に活性金属を含浸させた後の110℃で5時間の乾燥と、アルコキシドカルボン酸を含浸させた後の110℃で10時間の乾燥という工程が不可欠となり、触媒の生産性の低下は避けられない。また、このようにして得られた水素化脱硫触媒では、予備硫化時に腐食性の強い酢酸等のカルボン酸が発生し易く、装置自体を損傷してその寿命を短くするという欠点もある。

【0011】また、該特開平4-166233号公報によると、上記の反応速度の改良はアルコキシドカルボン酸が活性金属と錯イオンを形成し、触媒担体上での凝集が抑制されることによるとの記載があり、該公報記載の方法が、この錯イオン形成に依存するものであることが伺える。即ち、該公報記載の方法ではカルボン酸が極めて重要な役割を果たし、不可欠な添加成分となっていることを示している。なお、該公報には脱窒素に関する具体的な記載は一切見当たらない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の炭化水素油の水素化処理触媒における上記の問題点に鑑みてなされたものであり、さらに活性が高く、且つ生産性に優れた水素化脱硫、脱窒素触媒およびその製造方法を確立することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々の検討を行った結果、アルミナ担体に、活性金属を含む溶液に特定の添加物を添加混合した含浸液を含浸させ、200℃以下の温度で乾燥することによって、従来のこの種の触媒よりも高活性な水素化脱硫、脱窒素触媒が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、上記の課題を解決するための本発明は、アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、添加物とから基本的に構成される触媒において、該添加物が1分子に含まれる炭素の数が2~10の2~3価のアルコール類またはそれらのエーテル類、単糖類、二糖類お

よび多糖類からなる群から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒、および、該アルミナ担体に、上記所定の活性金属とリン酸と上記特定添加剤とを含む含浸液を含浸し、次いで200℃以下の温度で乾燥させることを特徴とする該水素化処理触媒の製造方法である。

【0015】本発明における触媒の構成において、触媒担体として用いられるアルミナ担体は、水銀圧入法による測定で平均細孔直径が70~120オングストロームで、且つ平均細孔直径±10オングストロームの範囲内にある細孔が担体の全細孔容積の60%となるような γ -アルミナ担体を用いることが好ましい。

【0016】またアルミナ担体への含浸液に用いられる活性金属は、周期律表第6族から選ばれる好ましい金属はモリブデン、タングステンであり、さらに好ましくはモリブデンである。また周期律表第8族から選ばれる好ましい金属はニッケル、コバルトである。そして、これらの活性金属のアルミナ担体への担持量は、周期律表第6族の金属では、酸化物換算で得られる触媒の重量に対し10~30重量%相当量であることが好ましく、また周期律表第8族の金属では、酸化物換算で得られる触媒の重量に対し1~8%相当量であることが好ましい。

【0017】また同じく含浸液に用いられるリン酸の担持量は、 P_2O_5 換算で得られる触媒の重量に対し1~10%であることが好ましい。

【0018】また、本発明の含浸液中に添加剤として用いられる1分子に含まれる炭素の数が2~10個の2~3価のアルコール類または該アルコールのエーテル類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が好ましい。

【0019】同様に、含浸液中への添加剤として用いられる糖類としては、ブドウ糖（グルコース； $C_6H_{12}O_6$ ）、果糖（フルクトース； $C_6H_{12}O_6$ ）、麦芽糖（マルトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、乳糖（ラクトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、ショ糖（スクロース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）等が好ましい糖類として挙げられる。

【0020】そして、これら添加剤の含浸液中への添加量は、該添加剤が、1分子に含まれる炭素数が2~10個の2~3価のアルコール類または該アルコールのエーテル類である場合には、担持活性金属合計モル量の0.05~3倍量であることが好ましく、また該添加剤が糖類である場合には、担持活性金属合計モル量の0.05~1倍量であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

【作用】以下に本発明の詳細およびその作用について説明する。

【0022】本発明は上記したように、アルミナ担体と、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種の活性金属と、リン酸と、特定添加物とから基本的に構成される触媒において、該添加物が1分子に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類またはそれらのエーテル類、単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒および、該アルミナ担体に、上記所定の活性金属とリン酸と上記特定添加剤とを含む含浸液を含浸し、次いで200℃以下の温度で乾燥させることを特徴とする該水素化処理触媒の製造方法に係るものである。

【0023】本発明における触媒の構成において、触媒担体としてアルミナ担体を用いること、これに担持させる活性金属として周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種の金属と、周期律表第8族から選ばれた少なくとも1種の金属を担持金属として用いること、またそれぞれの活性金属の担持量が酸化物換算で触媒重量の10～30%、1～8%であることが好ましいこと、またリン酸の担持量が、 P_2O_5 換算で触媒重量の1～10%であることが好ましいことは既に公知である。

【0024】また、周期律表第6族金属としてモリブデン、タングステン等を用いるのが好ましく、ことに好ましいのはモリブデンであること、また周期律表第8族元素としてニッケル、コバルト等を用いることが好ましいこと、コバルトとモリブデンを用いた触媒は水素化脱硫活性が高いこと、さらにニッケルとモリブデンあるいはタングステンを用いた触媒は、水素化脱窒素活性が高いことなども既に公知である。

【0025】本発明の水素化処理触媒は、上記したようなアルミナ担体に所定量の活性金属と、所定量のリン酸とを担持させるための含浸液中に添加剤として、上記本発明による添加剤、即ち1分子中に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類およびこれらのエーテル類、または、単糖類、二糖類および多糖類からなる群から選ばれた少なくとも1種を添加することによって脱硫、脱窒素のための触媒活性を向上させるとともに、触媒製造に際して本発明による含浸液を使用することによって200℃以下の温度で乾燥することのみで触媒活性度の高い水素化処理触媒を容易に得ることができる点にその特長を有するものであり、従って製造が容易で装置の寿命を長くすることができ、また公害対策上においても有利である。

【0026】本発明において、含浸液中に上記した添加剤を用いて触媒を製造した場合に何故に触媒活性が向上するかについては、その理由は十分解明されていない。

錯イオンの形成によることも考えられないわけではないが、前述したアルコキシドカルボン酸と比較して、上記した本発明で使用する添加剤は配位能力が低く、これが活性向上の主因となることは考えにくい。むしろ、上記添加剤を含む含浸液がアルミナ担体に含浸される過程で、活性金属と該添加剤とがアルミナ担体の細孔表面上に分散し、吸着され、その後乾燥過程で活性金属と添加剤とがそれぞれの位置において固定化されることにより、予備硫化過程において活性金属の凝集が抑制されるために活性が向上するものと推定される。

【0027】また、本発明の触媒においては、担体として使用されるアルミナは、従来この種の触媒において用いられる形態のものでもよいが、特に水銀圧入法による測定で平均細孔直径が70～120オングストロームでかつ平均細孔直径±10オングストロームの範囲内にある細孔が担体の全細孔容積の60%以上を占めるようなγ-アルミナ担体を用いることが好ましい。このようなγ-アルミナ担体は、例えばアルミン酸ソーダと硫酸アルミニウムとの加水分解により得られるアルミナ水和物を混練して一定の形状に成形し、次いで500℃以上の温度で焼成することによって得られる。本発明においては、上記したような細孔に関する条件さえ満足すれば、担体形状にはこだわりのものでなく、その形状は球状、円筒状、三つ葉状、四つ葉状等任意の形状を採用させることができる。

【0028】触媒として用いられるアルミナ担体に要求される特性としては、担持させる活性金属をより高度に分散化させるために比表面積が大きいことが必要であり、また担体としてのアルミナは均一粒子の凝集体であることが必要であり、特に凝集体の細孔が担体全体に均一に分布しており、かつその大きさも均一であることが望まれる。本発明の触媒担体において使用される仕様のγ-アルミナ担体は、細孔に関する条件が、上記した要件を満足するばかりでなく、より高い活性の触媒を得ることを可能とするものである。

【0029】本発明に使用される添加剤のうち、炭素数が2～10の2～3価のアルコール類およびエーテル類として好ましいものは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等である。

【0030】また糖類としては、ブドウ糖（グルコース； $C_6H_{12}O_6$ ）、果糖（フルクトース； $C_6H_{12}O_6$ ）、麦芽糖（マルトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、乳糖（ラクトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）等である。

$C_{12}H_{22}O_{11}$)、ショ糖(スクロース; $C_{12}H_{22}O_{11}$)等が好ましい糖類として挙げられる。これら、アルコール類またはそのエーテル類および糖類は、それぞれ単独で使用してもよく、またこれらの物質が混在していてもよい。

【0031】また、これらの添加剤の添加量は、アルコール類およびそのエーテル類の場合には担持活性金属の合計モル数の0.05～3倍量、また糖類の場合には0.05～1倍量としたが、これは添加剤の効果を発現させるための必要量から実験的に求められたものであ

*り、何れの場合においても下限値以下では、その十分な効果が得られず、また上限値を超えると含浸液の粘性が大きくなりすぎて、含浸液のアルミナ担体への含浸が困難となるためである。このような含浸液の粘性は、基本的には用いる添加剤の種類によって異なる。従って最適添加量の上限は各添加剤によって異なることになる。

【0032】ちなみに、上記した添加剤をそれぞれ単独で添加したときの好ましい添加量の目安を示すと以下の如くである。

【0033】

添 加 剤 の 種 類

活性金属の合計モル数に対する割合

A. アルコールまたはそのエーテル

エチレングリコール	0.05～1.5倍
プロピレングリコール	0.05～1.0倍
ジエチレングリコール	0.05～1.0倍
トリメチレングリコール	0.05～1.0倍
トリエチレングリコール	0.05～0.5倍
エチレングリコールモノブチルエーテル	0.05～1.0倍
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	0.05～1.0倍
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	0.05～1.0倍
ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	0.05～1.0倍
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0.05～1.0倍
グリセリン	0.05～1.0倍
トリメチロールエタン	0.05～1.0倍
トリメチロールプロパン	0.05～1.0倍

B. 糖 類

ブドウ糖	0.05～1.0倍
果 糖	0.05～1.0倍
麦芽糖	0.05～0.5倍
乳 糖	0.05～0.5倍
ショ糖	0.05～0.5倍

上記は、添加剤をそれぞれ単独で加えた場合の目安であるから、複数種類の添加剤を加えるときは、上記の数値を目安として添加量を定めるのがよい。

【0034】本発明の触媒製造方法においては、アルミナ担体に所定量の活性金属、リン酸および添加剤からなる含浸剤を加えて、これを200℃以下の温度で乾燥するものである。乾燥温度を200℃以下とするのは、ア※

※ルミナ担体の細孔表面上に吸着した添加剤が分解したり、揮発したりするのを防止するためである。勿論添加剤によってその沸点、融点や溶融分解する温度が異なるので、それぞれの特性値に合わせて乾燥温度を定めればよい。

【0035】次に、参考のため上記の添加剤について、沸点、または融点あるいは分解温度を示す。

A. アルコールまたはそのエーテル

	沸 点 (℃)
エチレングリコール	197
プロピレングリコール	188～189
ジエチレングリコール	245
トリメチレングリコール	210～211
トリエチレングリコール	285
エチレングリコールモノブチルエーテル	171
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	193
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	203
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	231
グリセリン	290

11

トリメチロールエタン
トリメチロールプロパン

B. 糖 類

ブドウ糖
果 糖
麦芽糖
乳 糖
ショ糖

12

197 (融点)
295 (融点)
融点 (分解温度℃)
83
103 (分解)
102
202
160

また触媒の乾燥温度は、大気中であれば、水分が除去でき、かつ担持された活性金属塩が分解して酸化物にならない程度の温度であればよく、200℃以下が好ましい。また真空中あるいは不活性ガス雰囲気中であれば、水分が除去でき、かつ担持された活性金属成分と添加剤とが揮発または分解しない温度であればよい。

【0036】このようにして得られた水素化処理触媒はそのまま反応塔に充填して、従来と同様の方法で予備硫化処理を行って実操業に供することができる。予備硫化処理の一例を示すならば、本発明の触媒を反応塔に充填して、その後水素を流通しつつ有機硫黄化合物を含む炭化水素等を通油して昇温昇圧を行うことによって予備硫化処理を行うことができる。これに際して用いられる有機硫黄化合物としては、ジメチルジスルフィド等のスルフィド類、ブタンチオール等のチオール類等を用いることができる。

【0037】

【実施例】次に本発明の実施例について述べる。

1. 添加剤として本発明のアルコール類およびそのエーテル類を使用して水素化脱硫を行う場合の実施例 (実施例1～実施例7)

実施例1

(1) γ-アルミナ担体の製造

内容積100リットルの攪拌機付きステンレス製反応槽に、水49.5リットルと濃度50%のグルコン酸溶液 (和光純薬工業株式会社製) 204gを反応槽に入れ、70℃まで加熱し、攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液 (株式会社島田商店販売の8%硫酸バンド) 9540gとアルミン酸ナトリウム水溶液 (住友化学工業製NA-170) 6230gとを反応槽に入れ、pH8.8のアルミナ水和物スラリーを得た。次にこのスラリーを3*

* 0分熟成した後、濾過し、洗浄してアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキの内の5.0kg (含水率80%)をニーダーで混練した後、押出成型機を用い、直径1.5mmのシリンダー状に押し出し、得られた成型体の一部を650℃、450℃および850℃で焼成してγ-アルミナ成型物P、QおよびRを得た。

【0038】次に、硫酸アルミニウム水溶液とアルミン酸ナトリウム水溶液の滴下時間を短くした以外はγ-アルミナ成型物Rを得た方法と同様の方法でγ-アルミナ成型物Sを得た。

【0039】次にグルコン酸を添加しないこと以外はγ-アルミナ成型物Pを得た方法と同様の方法でγ-アルミナTを得た。

【0040】次に、γ-アルミナ担体P、Q、R、S、Tの細孔直径を水銀圧入法により測定し、得られた結果をその他の細孔特性とともに表1に示した。なお、細孔直径の算出に際しては、以下に示すウォッシュバーン (Washburn) の式を用いた。

【0041】 $PD = -4\delta \cos \theta$

ここで、Pは与えられた圧力 (psi) であり、Dは細孔直径 (オングストローム) であり、 δ は水銀の表面張力で480dyn/cmであり、 θ は水銀と被測定試料との接触角で140°であった。

【0042】また、表1において、細孔容積分布 (%) は、各担体の平均細孔直径より所定量の幅の中にどれだけの細孔が含まれるかを示したものであり、その範囲の細孔直径をもつ細孔容積を全細孔容積で除した値である。

【0043】

【表1】

担 体	P	Q	R	S	T
比表面積 (cm^2/g)	222	280	234	300	271
平均細孔直径 (オングストローム)	112	74	130	60	108
細孔容積分布 (%)					

13					14
ー100～ー10オン グストローム	9	17	6	21	44
ー10～+10オング ストローム	63	75	61	76	31
+10～+100オン グストローム	15	4	27	3	19
+100～+1000 オングストローム	11	4	6	3	6

表1の結果より担体PおよびQは、本発明における好ましい担体としての全ての細孔特性要件を備えているものであることがわかる。担体RおよびSは、細孔容積分布は良好であるが、平均細孔直径においては要件を満たすものとはなっていない。担体Tは比表面積は大きいものの、細孔容積分布において難点がある。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

表1の担体を用いて表2に示した条件で触媒AAA～AAIを調製した。調製方法は、まず所定量の三酸化モリ*

10* ブデンと、炭酸コバルトと、リン酸と水と、ジエチレングリコールとを混合して調製した所定量の含浸液を得てこの含浸液を1kgの表1に示したγ-アルミナ担体中含浸させ、その後100℃で16時間かけて乾燥した。その後表2の条件に従ってAAGとAAIとは500℃で2時間の焼成を行った。

【0044】

【表2】

触担 媒体	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ジエチレ ングリコール (モル当量*)	乾 燥 液量 (ml)	乾 燥 温度 (℃)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)
AAA P	90	68	313	0.5	900	100	16	—	—
AAB P	90	68	313	1.0	900	100	16	—	—
AAC Q	90	68	313	0.5	900	100	16	—	—
AAD R	90	68	313	0.5	900	100	16	—	—
AAE S	90	68	313	0.5	900	100	16	—	—
AAF T	90	68	313	0.5	900	100	16	—	—
AAG P	90	68	313	0.5	900	100	16	500	2
AAH P	90	68	313	0	900	100	16	—	—
AAI P	90	68	313	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

なお、表2において触媒AAAからAACまでは本発明の触媒例を、AADからAAHまでは比較例を、またAAIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

次に、上記のようにして得られた触媒をそれぞれ流通系反応装置に充填し、硫化剤としてブタンチオールを3%添加した硫黄濃度1.15重量%、窒素濃度68ppmのクエート直留軽油(LGO)を用いて、下記条件に従い予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にはコバルトカルボニルは検出されなかった。

【0045】(予備硫化反応条件)

反応温度(℃)	: 316
反応水素圧力(kg/cm ² G)	: 20
硫化油液空間速度(hr ⁻¹)	: 1
水素/油流量比(Nl/l)	: 200

通油時間(hr) : 18

(4) 水素化脱硫試験

(3)で予備硫化した触媒を以下の条件で、予備硫化に使用した装置をそのまま用いて水素化脱硫反応試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。

【0046】(水素化脱硫反応条件)

触媒量(ml)	: 15
反応温度(℃)	: 330
反応水素圧力(kg/cm ² G)	: 30
原油油液空間速度(hr ⁻¹)	: 2
水素/油流量比(Nl/l)	: 300
通油時間(hr)	: 88

得られた水素化脱硫活性は、反応速度定数の相対値で示すこととし、速度定数Knは脱硫反応速度が原料の直留軽油の硫黄濃度の1.75乗に比例するものとして以下に示す式1を用いて算出した。

【0047】

【式1】 $K_n = LHSV \times \{1/n-1\} \times \{(1/S^{n-1}) - (1/S_0^{n-1})\}$

但し、

n : 1.75

S : 処理油中の硫黄濃度 (%)

S₀ : 原料油中の硫黄濃度 (%)LHSV : 液空間速度 (hr⁻¹)

算出に際しては、従来例に相当する触媒AAIの反応速*

* 度定数を100とし、これを他例との比較基準とした。
得られた結果を各触媒の組成とともに表3に示す。なお
処理油中の硫黄量は、硫黄分析計（堀場製作所製SLFA-920型）を用いて分析した。表3の結果より本発
明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に活性が向上
していることがわかる。

【0048】

【表3】

触 担		CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
AAA	P	4	3	22	242
AAB	P	4	3	22	238
AAC	Q	4	3	22	250
AAD	R	4	3	22	180
AAE	S	4	3	22	185
AAF	T	4	3	22	140
AAG	P	4	3	22	101
AAH	P	4	3	22	175
AAI	P	4	3	22	100

実施例2

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の
γ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用 30
い、添加剤としてトリエチレングリコールを用い、表4※

※に示した条件に従って触媒AAA'～AAI'を調製し
た。表4中触媒AAA'からAAC'までは本発明例、
触媒AAD'からAAH'までは比較例、触媒AAI'
は従来例を示す。

【0049】

【表4】

触 担		炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ジエチレ ングリコール (モル当量*)	液量 (ml)	乾 燥 温度 (°C)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (°C)	焼 成 時間 (Hr)
媒 体										
AAA'	P	82	62	194	0.5	900	100	16	—	—
AAB'	P	82	62	194	1.0	900	100	16	—	—
AAC'	Q	82	62	194	0.5	900	100	16	—	—
AAD'	R	82	62	194	0.5	900	100	16	—	—
AAE'	S	82	62	194	0.5	900	100	16	—	—
AAF'	T	82	62	194	0.5	900	100	16	—	—
AAG'	P	82	62	194	0.5	900	100	16	500	2
AAH'	P	82	62	194	0	900	100	16	—	—
AAI'	P	82	62	194	0	900	100	16	500	2

* : 活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

なお、表4において触媒AAA'からAAC'までは本
発明の触媒例を、AAD'からAAH'までは比較例
を、またAAI'は従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫
化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成

物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

* 示す。表5の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表5に*

【0050】

【表5】

触 担 媒 体	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
AAA' P	4	3	15	238
AAB' P	4	3	15	235
AAC' Q	4	3	15	245
AAD' R	4	3	15	175
AAE' S	4	3	15	180
AAF' T	4	3	15	138
AAG' P	4	3	15	99
AAH' P	4	3	15	165
AAI' P	4	3	15	100

実施例3

※に示した条件に従って触媒ABA～ABIを調製した。

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

表6中触媒ABAからABCまでは本発明例、触媒ABDからABHまでは比較例、触媒ABIは従来例を示す。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

【0051】

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてトリエチレングリコールを用い、表6※

【表6】

触 担 媒 体	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	トリエチレ ングリコール (モル当量*)	乾 燥 量 温度 時間 (ml) (°C) (Hr)	焼 成 温度 時間 (°C) (Hr)
ABA P	85	64	242	0.2	900 100 16	— —
ABB P	85	64	242	0.5	900 100 16	— —
ABC Q	85	64	242	0.5	900 100 16	— —
ABD R	85	64	242	0.5	900 100 16	— —
ABE S	85	64	242	0.5	900 100 16	— —
ABF T	85	64	242	0.5	900 100 16	— —
ABG P	85	64	242	0.5	900 100 16	500 2
ABH P	85	64	242	0	900 100 16	— —
ABI P	85	64	242	0	900 100 16	500 2

* : 活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

★にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表7に示す。表7の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

(4) 水素化脱硫試験

【0052】

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様★

【表7】

19	20				
触 担		CoO	P ₂ O ₅	MoO ₃	反応速度定
媒 体		(%)	(%)	(%)	数の相対値
					(RVA)
ABA	P	4	3	18	248
ABB	P	4	3	18	240
ABC	Q	4	3	18	255
ABD	R	4	3	18	181
ABE	S	4	3	18	183
ABF	T	4	3	18	139
ABG	P	4	3	18	99
ABH	P	4	3	18	176
ABI	P	4	3	18	100

実施例4

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤としてエチレングリコールを用いた以外は、表6に示した条件に従って触媒ACA~ACIを調製した。得られた触媒中ACAからACCまでは本発明例、ACDからACHまでは比較例、ACIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

*

触 担		CoO	P ₂ O ₅	MoO ₃	反応速度定
媒 体		(%)	(%)	(%)	数の相対値
					(RVA)
ACA	P	4	3	18	230
ACB	P	4	3	18	225
ACC	Q	4	3	18	235
ACD	R	4	3	18	175
ACE	S	4	3	18	182
ACF	T	4	3	18	138
ACG	P	4	3	18	101
ACH	P	4	3	18	174
ACI	P	4	3	18	100

* 上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表8に示す。表8の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0053】

【表8】

実施例5

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用

※い、添加剤としてグリセリンを用い、表9に示した条件に従って触媒ADA~ADIを調製した。表9の触媒中ADAからADCまでは本発明例、ADDからADHまでは比較例、ADIは従来例を示す。

【0054】

【表9】

触 担	炭酸	85%	三酸化	グリセリン	乾 燥	焼 成
	コバルト	リン酸	モリブデン	グリコール	液量 温度 時間	温度 時間

21								22	
媒	体	(g)	(g)	(g)	(モル当量 [*])	(ml)	(°C)	(Hr)	(°C) (Hr)
ADA	P	85	64	242	0.1	900	100	16	— —
ADB	P	85	64	242	0.5	900	100	16	— —
ADC	Q	85	64	242	0.5	900	100	16	— —
ADD	R	85	64	242	0.5	900	100	16	— —
ADE	S	85	64	242	0.5	900	100	16	— —
ADF	T	85	64	242	0.5	900	100	16	— —
ADG	P	85	64	242	0.5	900	100	16	500 2
ADH	P	85	64	242	0	900	100	16	— —
ADI	P	85	64	242	0	900	100	16	500 2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性*20

*を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表10に示す。表10の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0055】

【表10】

触	担	C o O	P ₂ O ₅	M o O ₃	反応速度定
媒	体	(%)	(%)	(%)	数の相対値
					(RVA)
ADA	P	4	3	18	228
ADB	P	4	3	18	225
ADC	Q	4	3	18	237
ADD	R	4	3	18	165
ADE	S	4	3	18	166
ADF	T	4	3	18	125
ADG	P	4	3	18	100
ADH	P	4	3	18	165
ADI	P	4	3	18	100

実施例6

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いた以外は、表9に示した条件に従って触媒AEA~AEIを調製した。得られた触媒中AEAからAECまでは本発明例、触媒AEDからAEHまでは比較例、触媒AEIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

※上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱硫試験

40 上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表11に示す。表11の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0056】

【表11】

触	担	C o O	P ₂ O ₅	M o O ₃	反応速度定
		(%)	(%)	(%)	数の相対値

23

24

媒 体		(RVA)			
AEA	P	4	3	18	232
AEB	P	4	3	18	227
AEC	Q	4	3	18	241
AED	R	4	3	18	168
AEE	S	4	3	18	171
AEF	T	4	3	18	131
AEH	P	4	3	18	100
AEI	P	4	3	18	173
AEI	P	4	3	18	100

実施例7

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いた以外は、表9に示した条件に従って触媒AFA～AFIを調製した。得られた触媒中AFAからAFCまでは本発明例、触媒AFDからAFHまでは比較例、触媒AFIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

* 上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表12に示す。表12の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0057】

【表12】

触 担		CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
AFA	P	4	3	18	236
AFB	P	4	3	18	231
AFC	Q	4	3	18	247
AFD	R	4	3	18	171
AFE	S	4	3	18	175
AFF	T	4	3	18	136
AFG	P	4	3	18	102
AFH	P	4	3	18	178
AFI	P	4	3	18	100

2. 添加剤として本発明のアルコール類およびそのエーテル類を使用した水素化脱窒素触媒についての実施例

(実施例8～実施例14)

実施例8

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

40※ 上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体1kgを用い、添加剤としてジエチレングリコールを用い、表13に示した条件に従って触媒BAA～BAIを調製した。表13中触媒BAAからBACまでは本発明例、触媒BADからBAHまでは比較例、触媒BAIは従来例を示す。

【0058】

【表13】

触 担	炭酸	85%	三酸化	ジエチレ	乾 燥	焼 成
	ニッケル	リン酸	モリブデン	グリコール	液量 温度 時間	温度 時間

25		(14)						26	
媒	体	(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	(°C)	(Hr)	(°C) (Hr)
BAA	P	112	141	327	0.5	900	100	16	-- --
BAB	P	112	141	327	1.0	900	100	16	-- --
BAC	Q	112	141	327	0.5	900	100	16	-- --
BAD	R	112	141	327	0.5	900	100	16	-- --
BAE	S	112	141	327	0.5	910	100	16	-- --
BAF	T	112	141	327	0.5	950	100	16	-- --
BAG	P	112	141	327	0.5	960	100	16	500 2
BAH	P	112	141	327	0	900	100	16	-- --
BAI	P	112	141	327	0	900	100	16	500 2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

(3)で予備硫化した触媒を以下の条件で、予備硫化に使用した装置をそのまま用いて水素化脱窒素反応試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。

【0059】(水素化脱窒素反応条件)

触媒量(ml) : 15
 反応温度(°C) : 330
 反応水素圧力(kg/cm²G) : 30
 原油油液空間速度(hr⁻¹) : 2
 水素/油流量比(Nl/l) : 300
 通油時間(hr) : 88

得られた処理油中の窒素量から反応速度定数を求め、水素化脱窒素活性は、反応速度定数の相対値で示すこととした。処理油中の窒素量は、全窒素分析計(三菱化成製*

*TN-05型)を用いて分析した。速度定数は擬一次反応速度定数として以下に示す式2を用いて算出した。算出に際し、従来例に相当する触媒BAIの反応速度定数を100とし、これを他例との比較基準とした。

【0060】

【式2】 $k_{1,t} = LHSV \cdot \ln(N_o/N)$

ここで

N_o : 原料油中の窒素濃度(ppm)

N : 処理油中の窒素濃度(ppm)

$LHSV$: 液空間速度(hr⁻¹)

である。

【0061】上記の試験条件にて、水素化脱窒素活性を求めた結果を表14に示す。表14の結果より本発明による触媒は従来の触媒等比べて大幅に活性が向上していることがわかる。

【0062】

【表14】

触	担	NiO	P ₂ O ₅	MoO ₃	反応速度定
媒	体	(%)	(%)	(%)	数の相対値
					(RVA)
BAA	P	4	6	22	201
BAB	P	4	6	22	195
BAC	Q	4	6	22	210
BAD	R	4	6	22	150
BAE	S	4	6	22	155
BAF	T	4	6	22	130
BAG	P	4	6	22	99
BAH	P	4	6	22	145
BAI	P	4	6	22	100

実施例9

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールを用い、表15に示した条件に従って触媒BAA'～BAI'を調製し

た。表15中触媒BAA' からBAC' までは本発明 *【0063】
例、触媒BAD' からBAH' までは比較例、触媒BAI'
1' は従来例を示す。 *

触 担	炭酸	85%	三酸化	ジエチレン		乾	燥	焼	成
媒 体	ニッケル	リン酸	モリブデン	グリコール	液量	温度	時間	温度	時間
	(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	(°C)	(Hr)	(°C)	(Hr)
BBA' P	101	128	202	0.5	900	100	16	--	--
BBB' P	101	128	202	1.0	900	100	16	--	--
BBC' Q	101	128	202	0.5	900	100	16	--	--
BBD' R	101	128	202	0.5	900	100	16	--	--
BBE' S	101	128	202	0.5	910	100	16	--	--
BBF' T	101	128	202	0.5	950	100	16	--	--
BBG' P	101	128	202	0.5	960	100	16	500	2
BBH' P	101	128	202	0	900	100	16	--	--
BBI' P	101	128	202	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素※

20※活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表16に示す。表16の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0064】

【表16】

触 担		NiO	P ₂ O ₅	MoO ₃	反応速度定
媒 体		(%)	(%)	(%)	数の相対値
					(RVA)
BAA'	P	4	6	15	196
BAB'	P	4	6	15	193
BAC'	Q	4	6	15	203
BAD'	R	4	6	15	145
BAE'	S	4	6	15	150
BAF'	T	4	6	15	127
BAG'	P	4	6	15	101
BAH'	P	4	6	15	130
BAI'	P	4	6	15	100

実施例10

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてトリエチレングリコールを用い、表1★

★7に示した条件に従って触媒BBA~BBIを調製した。表17中触媒BBAからBBCまでは本発明例、触媒BBDからBBHまでは比較例、触媒BBIは従来例を示す。

【0065】

【表17】

触 担	炭酸	85%	三酸化	トリエチレン	乾 燥	焼 成
-----	----	-----	-----	--------	-----	-----

29

30

媒体	ニッケル (g)	リン酸 (g)	モリブデン (g)	グリコール (モル当量*)	液量 (ml)	温度 (℃)	時間 (Hr)	温度 (℃)	時間 (Hr)
BBA P	106	133	253	0.2	900	100	16	--	--
BBB P	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
BBC Q	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
BBD R	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
BBE S	106	133	253	0.5	910	100	16	--	--
BBF T	106	133	253	0.5	950	100	16	--	--
BBG P	106	133	253	0.5	960	100	16	500	2
BBH P	106	133	253	0	900	100	16	--	--
BBI P	106	133	253	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素*

* 活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表18に示す。表18の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0066】

【表18】

触担媒体	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
BBA P	4	6	18	211
BBB P	4	6	18	193
BBC Q	4	6	18	209
BBD R	4	6	18	149
BBE S	4	6	18	156
BBF T	4	6	18	132
BBG P	4	6	18	102
BBH P	4	6	18	147
BBI P	4	6	18	100

実施例11

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてエチレングリコールを用いた以外は、表14に示した条件に従って触媒BCA~BCIを調製した。表14中触媒BCAからBCCまでは本発明例、触媒BCDからBCHまでは比較例、触媒BCIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

※

※上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

40 (4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表19に示す。表19の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0067】

【表19】

触担	NiO	P ₂ O ₅	MoO ₃	反応速度定
----	-----	-------------------------------	------------------	-------

31

32

媒 体	(%)	(%)	(%)	数の相対値 (RVA)
BCA P	4	6	18	190
BCB P	4	6	18	188
BCC Q	4	6	18	195
BCD R	4	6	18	148
BCE S	4	6	18	152
BCF T	4	6	18	128
BCG P	4	6	18	101
BCH P	4	6	18	143
BCI P	4	6	18	100

実施例12

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用

*い、添加剤としてグリセリンを用い、表20に示した条件に従って触媒BDA~BDIを調製した。表20中触媒BDAからBDCまでは本発明例、触媒BDDからBDHまでは比較例、触媒BDIは従来例を示す。

【0068】

【表20】

触 担	炭酸	85%	三酸化			乾 燥	焼 成		
媒 体	ニッケル (g)	リン酸 (g)	モリブデン (g)	グリセリン (モル当量*)	液量 (ml)	温度 (℃)	時間 (Hr)	温度 (℃)	時間 (Hr)
BDA P	106	133	253	0.1	900	100	16	—	—
BDB P	106	133	253	0.5	900	100	16	—	—
BDC Q	106	133	253	0.5	900	100	16	—	—
BDD R	106	133	253	0.5	900	100	16	—	—
BDE S	106	133	253	0.5	910	100	16	—	—
BDF T	106	133	253	0.5	950	100	16	—	—
BDG P	106	133	253	0.5	960	100	16	500	2
BDH P	106	133	253	0	900	100	16	—	—
BDI P	106	133	253	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様※

※にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表21に示す。表21の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0069】

【表21】

触 担	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体				
BDA P	4	6	18	194
BDB P	4	6	18	187
BDC Q	4	6	18	200
BDD R	4	6	18	143

33					
BDE	S	4	6	18	148
BDF	T	4	6	18	123
BDG	P	4	6	18	99
BDH	P	4	6	18	135
BDI	P	4	6	18	100

34

実施例13

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いた以外は、表20に示した条件に従って触媒BEA~BEIを調製した。表22中触媒BEAからBECまでは本発明例、触媒BEDからBEHまでは比較例、触媒BEIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

* 上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

10 (4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表22に示す。表22の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0070】

* 【表22】

触 担		NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
BEA	P	4	6	18	196
BEB	P	4	6	18	187
BEC	Q	4	6	18	202
BED	R	4	6	18	146
BEE	S	4	6	18	149
BEF	T	4	6	18	125
BEG	P	4	6	18	100
BEH	P	4	6	18	136
BEI	P	4	6	18	100

実施例14

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いた以外は、表20に示した条件に従って触媒BFA~BFIを調製した。表23中触媒BFAからBFCまでは本発明例、触媒BFDからBFHまでは比較例、触媒BFIは従来例を示す。

(3) 予備硫化処理

※ 上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表23に示す。表23の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0071】

※ 【表23】

触 担		NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					

35

BFA	P	4	6	18	198
BFB	P	4	6	18	191
BFC	Q	4	6	18	205
BFD	R	4	6	18	147
BFE	S	4	6	18	152
BFF	T	4	6	18	127
BFG	P	4	6	18	101
BFH	P	4	6	18	139
BFI	P	4	6	18	100

36

3. 担持活性金属に対し本発明の範囲内にある量のアルコール類およびエーテル類を使用して水素化脱硫を行う場合の実施例（実施例15～実施例19）

実施例15

（1）水素化脱硫触媒の調製

前記した γ -アルミナ担体P1kgを用い、添加剤とし*

* ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールを用い、表24に示した条件で実施例1に示す手順で触媒CAA～CARを調製した。

【0072】

【表24】

触媒	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ジエチレン グリコール (モル当量*)	トリエチレン グリコール (ml)	乾 燥 温度 (℃)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)
CAA	85	64	242	0	0	900	100	16	—
CAB	85	64	242	0.05	0	900	100	16	—
CAC	85	64	242	0.2	0	900	100	16	—
CAD	85	64	242	0.5	0	900	100	16	—
CAE	85	64	242	1.0	0	910	100	16	—
CAF	85	64	242	1.5	0	910	100	16	—
CAG	85	64	242	3.0	0	920	100	16	—
CAH	85	64	242	3.5	0	920	100	16	—
CAI	85	64	242	0.5	0	900	100	16	500 2
CAJ	85	64	242	0	0.05	900	100	16	—
CAK	85	64	242	0	0.2	900	100	16	—
CAL	85	64	242	0	0.3	900	100	16	—
CAM	85	64	242	0	0.5	900	100	16	—
CAN	85	64	242	0	1.0	910	100	16	—
CAO	85	64	242	0	3.0	920	100	16	—
CAP	85	64	242	0	3.5	920	100	16	—
CAQ	85	64	242	0	0.5	900	100	16	500 2
CAR	85	64	242	0	0	900	100	16	500 2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

なお、表24において、触媒CAB～CAG、CAJ～CAOは本発明の実施例を示し、触媒CAA、CAH、CAI、CAP、CAQは比較例を示し、触媒CARは従来例を示す。

（2）予備硫化処理

上記（1）で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

※

※ （3）水素化脱硫試験

上記（2）で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様に脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表25に示す。表25の結果より本発明の範囲内にある触媒は、従来の触媒等比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0073】

【表25】

37

38

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
CAA	4	3	18	181
CAB	4	3	18	228
CAC	4	3	18	243
CAD	4	3	18	240
CAE	4	3	18	234
CAF	4	3	18	239
CAG	4	3	18	217
CAH	4	3	18	180
CAI	4	3	18	101
CAJ	4	3	18	231
CAK	4	3	18	247
CAL	4	3	18	243
CAM	4	3	18	232
CAN	4	3	18	237
CAO	4	3	18	231
CAP	4	3	18	181
CAQ	4	3	18	99
CAR	4	3	18	100

実施例 16

* 発明の実施例を示し、触媒CBA、CBFは比較例を示し、触媒CBGは従来例を示す。

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤としてのエチレングリコールを用い、表26に従った以外は実施例15と同様にして触媒CBA～CBGを調製した。表26において、触媒CBB～CBEは本*

【0074】

【表26】

触媒	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	エチレ ングリ コール (モル当量*)	乾 燥 液量 (ml)	乾 燥 温度 (℃)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)
CBA	85	64	242	0.0	900	100	16	—	—
CBB	85	64	242	0.05	900	100	16	—	—
CBC	85	64	242	0.2	900	100	16	—	—
CBD	85	64	242	0.5	900	100	16	—	—
CBE	85	64	242	1.5	910	100	16	—	—
CBF	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
CBG	85	64	242	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

※を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表27に示す。表27の結果より本発明の範囲内にある触媒は従来の触媒に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

(3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性※

【0075】

【表27】

39 触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
CBA	4	3	18	178
CBB	4	3	18	228
CBC	4	3	18	233
CBD	4	3	18	231
CBE	4	3	18	223
CBF	4	3	18	99
CBG	4	3	18	100

40

実施例17

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルを用い、1.5モル当量を1.0モル当量にした以外は実施例16と同様にして触媒CCA~CCGを調製した。得られた触媒CCB~CCEは本発明の実施例を示し、触媒CCA、CCFは比較例を示し、触媒CCGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た触媒を実施例1と同様にして予備硫化した。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中に*

*コバルトカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表28に示す。表28の結果より本発明の範囲内にある触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0076】

【表28】

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
CCA	4	3	18	181
CCB	4	3	18	219
CCC	4	3	18	238
CCD	4	3	18	230
CCE	4	3	18	225
CCF	4	3	18	100
CCG	4	3	18	100

実施例18

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤としてジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いた以外は実施例17と同様にして触媒CDA~CDGを調製した。なお、触媒CDB~CDEは本発明の実施例を示し、触媒CDA、CDFは比較例を示し、触媒CDGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物※

※物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表29に示す。表29の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0077】

【表29】

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
----	------------	--------------------------------------	-------------------------	-------------------------

CDA	4	3	18	177
CDB	4	3	18	213
CDC	4	3	18	235
CDD	4	3	18	225
CDE	4	3	18	212
CDF	4	3	18	101
CDG	4	3	18	100

実施例19

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤としてグリセリンを用いた以外は実施例17と同様にして触媒CEA～CEGを調製した。なお、触媒CEB～CEEは本発明の実施例を示し、触媒CEA、CEFは比較例を示し、触媒CEGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。 *

10* (3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表30に示す。表30の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0078】

【表30】

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
CEA	4	3	18	178
CEB	4	3	18	210
CEC	4	3	18	230
CED	4	3	18	225
CEE	4	3	18	212
CEF	4	3	18	101
CEG	4	3	18	100

4. 担持活性金属に対し本発明の範囲内にある量のアルコール類およびエーテル類を使用して水素化脱窒素を行う場合の実施例(実施例20～実施例24)

実施例20

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

前記したγ-アルミナ担体Pを用い、添加剤としてジエ※

※チレングリコールまたはトリエチレングリコールを用い、表31に示した条件で実施例1に示す手順で触媒DAA～DAPを調製した。

【0079】

【表31】

触媒	炭酸 ニッケル (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ジエチレン グリコール (モル当量*)	トリエチレン グリコール (モル当量*)	液量 (ml)	乾 燥 温度 (℃)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)
DAA	106	133	253	0	0	900	100	16	--	--
DAB	106	133	253	0.05	0	900	100	16	--	--
DAC	106	133	253	0.2	0	900	100	16	--	--
DAD	106	133	253	0.5	0	900	100	16	--	--
DAE	106	133	253	1.0	0	910	100	16	--	--
DAF	106	133	253	3.0	0	920	100	16	--	--
DAG	106	133	253	3.5	0	920	100	16	--	--

43						44				
DAH	106	133	253	0.5	0	900	100	16	500	2
DAI	106	133	253	0	0.05	900	100	16	—	—
DAJ	106	133	253	0	0.2	900	100	16	—	—
DAK	106	133	253	0	0.3	900	100	16	—	—
DAL	106	133	253	0	0.5	900	100	16	—	—
DAM	106	133	253	0	1.0	910	100	16	—	—
DAN	106	133	253	0	3.5	920	100	16	—	—
DAO	106	133	253	0	0.5	900	100	16	500	2
DAP	106	133	253	0	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

なお、触媒DAB～DAF、DAI～DAMは本発明の実施例を示し、触媒DAA、DAG、DAH、DAN、DAOは比較例を示し、触媒DAPは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

* 上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表32に示す。表32の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0080】

【表32】

触 媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
DAA	4	6	18	150
DAB	4	6	18	183
DAC	4	6	18	202
DAD	4	6	18	197
DAE	4	6	18	192
DAF	4	6	18	164
DAG	4	6	18	149
DAH	4	6	18	102
DAI	4	6	18	183
DAJ	4	6	18	210
DAK	4	6	18	205
DAL	4	6	18	194
DAM	4	6	18	171
DAN	4	6	18	149
DAO	4	6	18	98
DAP	4	6	18	100

実施例21

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤としてのエチレングリコールを用い、表33に従った以外は実施例20と同様にして触媒DBA～DBGを調製した。なお、触媒DBB～DBEは本発明の実施例

※例を示し、触媒DBA、DBFは比較例を示し、触媒DBGは従来例を示す。

【0081】

【表33】

触 媒	炭酸 ニッケル (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	エチレ ン グ リ コ ー ル (モル当量*)	乾 燥 液 量 (ml)	乾 燥 温 度 (℃)	焼 成 時 間 (Hr)	乾 燥 温 度 (℃)	焼 成 時 間 (Hr)
--------	-------------------	-------------------	---------------------	--	--------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------

DBA	106	133	253	0.0	900	100	16	--	--
DBB	106	133	253	0.05	900	100	16	--	--
DBC	106	133	253	0.2	900	100	16	--	--
DBD	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
DBE	106	133	253	1.5	910	100	16	--	--
DBF	106	130	253	0.5	900	100	16	500	2
DBG	106	133	253	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素*

* 活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表34に示す。表34の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0082】

【表34】

触媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
DBA	4	6	18	147
DBB	4	6	18	171
DBC	4	6	18	192
DBD	4	6	18	189
DBE	4	6	18	187
DBF	4	6	18	101
DBG	4	6	18	100

実施例22

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルを用い、1.5モル当量を1.0モル当量とした以外は実施例20と同様にして触媒DCA~DCGを調製した。なお、触媒DCB~DCEは本発明の実施例を示し、触媒DCA、DCFは比較例を示し、触媒DCGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物*

※物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表35に示す。表35の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0083】

【表35】

触媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
DCA	4	6	18	149
DCB	4	6	18	179
DCC	4	6	18	196
DCD	4	6	18	185

47

DCE	4	6	18	182
DCF	4	6	18	101
DCG	4	6	18	100

48

実施例23

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤としてジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いた以外は実施例22と同様にして触媒DDA~DDGを調製した。なお、触媒DDB~DDEは本発明の実施例を示し、触媒DDA、DDFは比較例を示し、触媒DDGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成*

*物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表36に示す。表36の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0084】

【表36】

触 媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
DDA	4	6	18	151
DDB	4	6	18	182
DDC	4	6	18	195
DDD	4	6	18	189
DDE	4	6	18	182
DDF	4	6	18	102
DDG	4	6	18	100

実施例24

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤としてグリセリンを用いた以外は実施例22と同様にして触媒DEA~DEGを調製した。なお、触媒DEB~DEEは本発明の実施例を示し、触媒DEA、DEFは比較例を示し、触媒DEGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。 ※

※(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表37に示す。表37の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0085】

【表37】

触 媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
DEA	4	6	18	149
DEB	4	6	18	178
DEC	4	6	18	197
DED	4	6	18	190
DEE	4	6	18	185
DEF	4	6	18	102
DEG	4	6	18	100

5. 添加剤として本発明の糖類を使用して水素化脱硫を行う場合の実施例（実施例25～実施例27）

実施例25

（1） γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

（2）水素化脱硫触媒の調製

上記（1）で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用

*い、添加剤としてブドウ糖を用い、表38に示した条件に従って触媒EAA～EAIを調製した。表38において触媒EAAからEACまでは本発明例、触媒EADからEAHまでは比較例、触媒EAIは従来例を示すものである。

【0086】

【表38】

触媒	担体	炭酸コバルト (g)	85%リン酸 (g)	三酸化モリブデン (g)	ブドウ糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾燥 温度 (°C)	乾燥 時間 (Hr)	焼成 温度 (°C)	焼成 時間 (Hr)
EAA	P	85	64	242	0.1	900	100	16	--	--
EAB	P	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EAC	Q	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EAD	R	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EAE	S	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EAH	T	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EAG	P	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
EAH	P	85	64	242	0	900	100	16	--	--
EAI	P	85	64	242	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

（3）予備硫化処理

上記（2）で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

（4）水素化脱硫試験

上記（3）で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性※

※を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表39に示す。表39の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0087】

【表39】

触媒	担体	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
EAA	P	4	3	18	223
EAB	P	4	3	18	218
EAC	Q	4	3	18	234
EAD	R	4	3	18	162
EAE	S	4	3	18	164
EAH	T	4	3	18	124
EAG	P	4	3	18	100
EAH	P	4	3	18	165
EAI	P	4	3	18	100

実施例26

（1） γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

（2）水素化脱硫触媒の調製

上記（1）で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤として麦芽糖を用い、表40に示した条件に従って触媒EBA～EBIを調製した。表40中触媒E

BAからEBCまでは本発明例、触媒EBDからEBH
までは比較例、触媒EBIは従来例を示す。 * 【0088】

* 【表40】

触担炭酸	85%	三酸化				乾	焼		
媒体	コバルト	リン酸	モリブデン	麦芽糖	液量	温度	時間	温度	時間
(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	(°C)	(Hr)	(°C)	(Hr)	
EBA P	85	64	242	0.1	900	100	16	--	--
EBB P	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EBC Q	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EBD R	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EBE S	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EBF T	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
EBG P	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
EBH P	85	64	242	0	900	100	16	--	--
EBI P	85	64	242	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

※を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表41に示す。表41の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性※

【0089】

【表41】

触担	C o O	P ₂ O ₅	M o O ₃	反応速度定
媒体	(%)	(%)	(%)	数の相対値
				(RVA)
EBA P	4	3	18	221
EBB P	4	3	18	216
EBC Q	4	3	18	232
EBD R	4	3	18	158
EBE S	4	3	18	162
EBF T	4	3	18	123
EBG P	4	3	18	100
EBH P	4	3	18	164
EBI P	4	3	18	100

実施例27

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用

★い、添加剤として乳糖を用い、表42に示した条件に従って触媒ECA~ECIを調製した。表42中触媒ECAからECCまでは本発明例、触媒ECDからECHまでは比較例、触媒ECIは従来例を示す。

【0090】

★ 【表42】

触担炭酸	85%	三酸化				乾	焼		
媒体	コバルト	リン酸	モリブデン	乳糖	液量	温度	時間	温度	時間
(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	(°C)	(Hr)	(°C)	(Hr)	

53

54

ECA	P	85	64	242	0.1	900	100	16	--	--
ECB	P	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
ECC	Q	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
ECD	R	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
ECE	S	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
ECF	T	85	64	242	0.5	900	100	16	--	--
ECG	P	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
ECH	P	85	64	242	0	900	100	16	--	--
ECI	P	85	64	242	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱硫試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性*

*を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表43に示す。表43の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0091】

【表43】

触担		CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒体					
ECA	P	4	3	18	222
ECB	P	4	3	18	218
ECC	Q	4	3	18	234
ECD	R	4	3	18	160
ECE	S	4	3	18	161
ECF	T	4	3	18	124
ECG	P	4	3	18	100
ECH	P	4	3	18	167
ECI	P	4	3	18	100

6. 添加剤として本発明の糖類を使用して水素化脱窒素を行う場合の実施例(実施例28～実施例32)

実施例28

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

※上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用い、添加剤としてブドウ糖を用い、表44に示した条件に従って触媒FAA～FAIを調製した。表44中触媒FAAからFACまでは本発明例、触媒FADからFAHまでは比較例、触媒FAIは従来例を示す。

40 【0092】

※ 【表44】

触担	炭酸	85%	三酸化			乾	焼		
媒体	ニッケル	リン酸	モリブデン	ブドウ糖	液量	温度	時間	温度	時間
	(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	(℃)	(Hr)	(℃)	(Hr)
FAA	P	106	133	253	0.1	900	100	16	--
FAB	P	106	133	253	0.5	900	100	16	--
FAC	Q	106	133	253	0.5	900	100	16	--
FAD	R	106	133	253	0.5	900	100	16	--

55						56				
FAE	S	106	133	253	0.5	910	100	16	--	--
FAF	T	106	133	253	0.5	950	100	16	--	--
FAG	P	106	133	253	0.5	960	100	16	500	2
FAH	P	106	133	253	0	900	100	16	--	--
FAI	P	106	133	253	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、先に述べた実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水*

* 素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表45に示す。表45の結果より本発明による触媒は従来の触媒等比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0093】

【表45】

触 担		NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
FAA	P	4	6	18	193
FAB	P	4	6	18	184
FAC	Q	4	6	18	200
FAD	R	4	6	18	143
FAE	S	4	6	18	145
FAF	T	4	6	18	122
FAG	P	4	6	18	100
FAH	P	4	6	18	134
FAI	P	4	6	18	100

実施例29

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用 ※

30※い、添加剤として麦芽糖を用い、表46に示した条件に従って触媒FBA~FBIを調製した。表46中触媒FBAからFBCまでは本発明例、触媒FBDからFBHまでは比較例、触媒FBIは従来例を示す。

【0094】

【表46】

触 担	炭酸	85%	三酸化			乾	燥	焼	成
媒 体	ニッケル (g)	リン酸 (g)	モリブデン (g)	麦芽糖 (モル当量*)	液量 (ml)	温度 (°C)	時間 (Hr)	温度 (°C)	時間 (Hr)
FBA	P	106	133	253	0.1	900	100	16	--
FBB	P	106	133	253	0.5	900	100	16	--
FBC	Q	106	133	253	0.5	900	100	16	--
FBD	R	106	133	253	0.5	900	100	16	--
FBE	S	106	133	253	0.5	910	100	16	--
FBF	T	106	133	253	0.5	950	100	16	--
FBG	P	106	133	253	0.5	960	100	16	500
FBH	P	106	133	253	0	900	100	16	--
FBI	P	106	133	253	0	900	100	16	500

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素*

*活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表47に示す。表47の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0095】

【表47】

触 担		NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
FBA	P	4	6	18	193
FBB	P	4	6	18	184
FBC	Q	4	6	18	200
FBD	R	4	6	18	143
FBE	S	4	6	18	145
FBF	T	4	6	18	122
FBG	P	4	6	18	100
FBH	P	4	6	18	134
FBI	P	4	6	18	100

実施例30

(1) γ-アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様のγ-アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様のγ-アルミナ担体を用 ※

※い、添加剤として乳糖を用い、表48に示した条件に従って触媒FCA～FCIを調製した。表48中触媒FCAからFCCまでは本発明例、触媒FCDからFCHまでは比較例、触媒FCIは従来例を示す。

【0096】

【表48】

触 担		炭酸 ニッケル	85% リン酸	三酸化 モリブデン	乳 糖	液 量	乾 燥	焼 成		
媒 体		(g)	(g)	(g)	(モル当量*)	(ml)	温度 (°C)	時間 (Hr)	温度 (°C)	時間 (Hr)
FCA	P	106	133	253	0.1	900	100	16	--	--
FCB	P	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
FCC	Q	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
FCD	R	106	133	253	0.5	900	100	16	--	--
FCE	S	106	133	253	0.5	910	100	16	--	--
FCF	T	106	133	253	0.5	950	100	16	--	--
FCG	P	106	133	253	0.5	960	100	16	500	2
FCH	P	106	133	253	0	900	100	16	--	--
FCI	P	106	133	253	0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(3) 予備硫化処理

上記(2)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(4) 水素化脱窒素試験

上記(3)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表49に示す。表49の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることが

わかる。

【0097】

*【表49】

*

触担 媒体	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
FCA P	4	6	18	194
FCB P	4	6	18	187
FCC Q	4	6	18	203
FCD R	4	6	18	147
FCE S	4	6	18	146
FCF T	4	6	18	123
FCG P	4	6	18	100
FCH P	4	6	18	135
FCI P	4	6	18	100

7. 担持活性金属に対して本発明の範囲内にある量の糖類を使用して水素化脱硫を行う場合の実施例(実施例31～実施例33)

実施例31

(1) 水素化脱硫触媒の調製

※前記したγ-アルミナ担体Pを用い、添加剤としてブドウ糖を用い、表50に示した条件で触媒GAA～GAGを調製した。

【0098】

※【表50】

触媒	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ブドウ糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾燥 温度 (°C)	乾燥 時間 (Hr)	焼成 温度 (°C)	焼成 時間 (Hr)
GAA	85	64	242	0.0	900	100	16	—	—
GAB	85	64	242	0.05	900	100	16	—	—
GAC	85	64	242	0.2	900	100	16	—	—
GAD	85	64	242	0.5	900	100	16	—	—
GAE	85	64	242	1.0	910	100	16	—	—
GAF	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
GAG	85	64	242	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

なお、表50において、触媒GAB～GAEは本発明の実施例を示し、触媒GAA、GAFは比較例を示し、触媒GAGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱硫試験

★上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表51に示す。表51の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0099】

★【表51】

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
GAA	4	3	18	177

61				
GAB	4	3	18	206
GAC	4	3	18	226
GAD	4	3	18	220
GA E	4	3	18	208
GA F	4	3	18	101
GAG	4	3	18	100

62

実施例32

* し、触媒G B A、G B Fは比較例を示し、触媒G B Gは従来例を示す。

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤として麦芽糖を用い、表52に従った以外は実施 10 【0100】

例31と同様にして触媒G B A～G B Gを調製した。表 【表52】

52において触媒G B B～G B Eは本発明の実施例を示*

触媒	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	麦芽糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾 燥 温度 (°C)	乾 燥 時間 (Hr)	焼 成 温度 (°C)	焼 成 時間 (Hr)
GBA	85	64	242	0.0	900	100	16	—	—
GBB	85	64	242	0.05	900	100	16	—	—
GBC	85	64	242	0.1	900	100	16	—	—
GBD	85	64	242	0.2	900	100	16	—	—
GBE	85	64	242	0.5	910	100	16	—	—
GBF	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
GBG	85	64	242	0.0	900	100	16	500	2

* : 活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

※を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表53に示す。表53の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

(3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性※

【0101】

【表53】

触媒	C o O (%)	P ₂ O ₅ (%)	M o O ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
G B A	4	3	18	174
G B B	4	3	18	202
G B C	4	3	18	220
G B D	4	3	18	215
G B E	4	3	18	204
G B F	4	3	18	100
G B G	4	3	18	100

実施例33

(1) 水素化脱硫触媒の調製

添加剤として乳糖を用い、表54に従った以外は実施例

31と同様にして触媒G C A～G C Gを調製した。表5 50 【0102】

4において触媒G C B～G C Eは本発明の実施例を示し、触媒G C A、G C Fは比較例を示し、触媒G C Gは従来例を示す。

【表54】

触媒	炭酸 コバルト (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	乳糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (Hr)	焼成 温度 (℃)	焼成 時間 (Hr)
GCA	85	64	242	0.0	900	100	16	—	—
GCB	85	64	242	0.05	900	100	16	—	—
GCC	85	64	242	0.1	900	100	16	—	—
GCD	85	64	242	0.2	900	100	16	—	—
GCE	85	64	242	0.5	910	100	16	—	—
GCF	85	64	242	0.5	900	100	16	500	2
GCG	85	64	242	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にコバルトカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱硫試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例1と同様にして各触媒の水素化脱硫試験を行い、水素化脱硫活性*

*を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表55に示す。表55の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

20 【0103】

【表55】

触媒	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
GCA	4	3	18	174
GCB	4	3	18	204
GCC	4	3	18	223
GCD	4	3	18	219
GCE	4	3	18	206
GCF	4	3	18	100
GCG	4	3	18	100

8. 担持活性金属に対して本発明の範囲内にある量の糖類を使用して水素化脱窒素を行う場合の実施例(実施例34～実施例36)

実施例34

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

※前記したγ-アルミナ担体Pを用い、添加剤としてブドウ糖を用い、表56に示した条件で触媒HAA～HAGを調製した。

【0104】

※40 【表56】

触媒	炭酸 ニッケル (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	ブドウ糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (Hr)	焼成 温度 (℃)	焼成 時間 (Hr)
HAA	106	133	253	0.0	900	100	16	—	—
HAB	106	133	253	0.05	900	100	16	—	—
HAC	106	133	253	0.2	900	100	16	—	—
HAD	106	133	253	0.5	900	100	16	—	—
HAE	106	133	253	1.0	910	100	16	—	—

	65					66			
HAF	106	133	253	0.5	900	100	16	500	2
HAG	106	133	253	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

表56において、触媒HAB～HAEは本発明の実施例を示し、触媒HAA、HAFは比較例を示し、触媒HAGは従来例を示す。

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

* 上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表57に示す。表57の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0105】

【表57】

触媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
HAA	4	6	18	148
HAB	4	6	18	176
HAC	4	6	18	193
HAD	4	6	18	183
HAE	4	6	18	177
HAF	4	6	18	101
HAG	4	6	18	100

実施例35

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤として麦芽糖を用い、表58に従った以外は実施例34と同様にして触媒HBA～HBGを調製した。なお表58において触媒HBB～HBEは本発明の実施例※30

※を示し、触媒HBA、HBFは比較例を示し、触媒HBGは従来例を示す。

【0106】

【表58】

触媒	炭酸 ニッケル (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	麦芽糖 (モル当量*) (g)	液量 (ml)	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (Hr)	焼成 温度 (℃)	焼成 時間 (Hr)
HBA	106	133	253	0.0	900	100	16	—	—
HBB	106	133	253	0.05	900	100	16	—	—
HBC	106	133	253	0.1	900	100	16	—	—
HBD	106	133	253	0.2	900	100	16	—	—
HBE	106	133	253	0.5	910	100	16	—	—
HBF	106	133	253	0.5	900	100	16	500	2
HBG	106	133	253	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様

にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表59に示す。表59の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0107】

【表59】

触媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定数の相対値 (RVA)
HBA	4	6	18	148
HBB	4	6	18	174
HBC	4	6	18	193
HBD	4	6	18	182
HBE	4	6	18	175
HB F	4	6	18	101
HBG	4	6	18	100

実施例36

(1) 水素化脱窒素触媒の調製

添加剤として乳糖を用い、表60に従った以外は実施例34と同様にして触媒HCA～HCGを調製した。なお表60において触媒HCB～HCEは本発明の実施例を示し、触媒HCA、HCFは比較例を示し、触媒HCG 20は従来例を示す。

実施例37

(1) γ-アルミナ担体の製造

実施例1と同様にして表1に示された担体P、Q、R、S、T、を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

実施例1の表2に従って水素化硫触媒AAA''～AAI''を得た。

(3) 予備硫化処理

実施例1と同様にして各触媒AAA''～AAI''をそれぞれ予備硫化した。 30

(4) 水素化脱硫試験

用いた軽油を硫黄濃度2.87%、窒素濃度827ppmのクウェート減圧軽油(VGO)とし、反応温度を365℃とし、反応水素圧力を40Kg/cm²Gとし、水素/油流量比を600Nl/1とした以外は実施例1と同様にして水素化脱硫試験を行った。

*

*【0108】各触媒の反応速度定数の相対値で示した脱硫能力は表3とほぼ同様であった。

実施例38

(1) γ-アルミナ担体の製造

実施例1と同様にして表1に示された担体P、Q、R、S、T、を得た。

(2) 水素化脱窒素触媒の調製

実施例8の表13に従って水素化脱窒素触媒BAA''～BAI''を得た。

(3) 予備硫化処理

実施例8と同様にして各触媒BAA''～BAI''をそれぞれ予備硫化した。

(4) 水素化脱窒素試験

用いた軽油を硫黄濃度2.87%、窒素濃度827ppmのクウェート減圧軽油(VGO)とし、反応温度を365℃とし、反応水素圧力を40Kg/cm²Gとし、水素/油流量比を600Nl/1とした以外は実施例8と同様にして水素化脱窒素試験を行った。

【0109】各触媒の反応速度定数の相対値で示した脱硫窒素能力は表14とほぼ同様であった。

【0110】

【表60】

触媒	炭酸 ニッケル (g)	85% リン酸 (g)	三酸化 モリブデン (g)	乳糖 (モル当量*)	液量 (ml)	乾 燥 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)	乾 燥 温度 (℃)	焼 成 時間 (Hr)
HCA	106	133	253	0.0	900	100	16	--	--
HCB	106	133	253	0.05	900	100	16	--	--
HCC	106	133	253	0.1	900	100	16	--	--
HCD	106	133	253	0.2	900	100	16	--	--
HCE	106	133	253	0.5	910	100	16	--	--
HCF	106	133	253	0.5	900	100	16	500	2
HCG	106	133	253	0.0	900	100	16	500	2

*：活性金属の合計モル量に対する添加剤のモル量

(2) 予備硫化処理

上記(1)で得た各触媒を実施例1と同様にして予備硫化を行った。なお、予備硫化処理時に発生した分解生成物中にニッケルカルボニルは検出されなかった。

(3) 水素化脱窒素試験

上記(2)で予備硫化した触媒を用い、実施例8と同様にして各触媒の水素化脱窒素試験を行い、水素化脱窒素*

* 活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表61に示す。表61の結果より本発明による触媒は従来の触媒等と比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

【0111】

【表61】

触 媒	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
HCA	4	6	18	146
HCB	4	6	18	175
HCC	4	6	18	193
HCD	4	6	18	182
HCE	4	6	18	174
HCF	4	6	18	100
HCG	4	6	18	100

【0112】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による触媒は、従来のものに比べて高い水素化脱硫活性および水素※

※化脱窒素活性を有し、かつその製造方法も簡単容易であるなどの優れた利点を有するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】

【表3】

触 担		CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	反応速度定 数の相対値 (RVA)
媒 体					
AAA	P	4	3	22	242
AAB	P	4	3	22	238
AAC	Q	4	3	22	250
AAD	R	4	3	22	180
AAE	S	4	3	22	185
AAF	T	4	3	22	140
AAG	P	4	3	22	101
AAH	P	4	3	22	175
AAI	P	4	3	22	100

実施例2

(1) γ -アルミナ担体の調製

実施例1と同様にして調製し、実施例1の表1と同様の γ -アルミナ担体を得た。

(2) 水素化脱硫触媒の調製

上記(1)で得た表1と同様の γ -アルミナ担体を用い、添加剤としてジエチレングリコールを用い、表4に*

*示した条件に従って触媒AAA' ~ AAI' を調製した。表4中触媒AAA' からAAC' までは本発明例、触媒AAD' からAAH' までは比較例、触媒AAI' は従来例を示す。脱硫試験を行い、水素化脱硫活性を求めた。得られた結果を各触媒の組成とともに表5に示す。表5の結果より本発明による触媒は従来の触媒等に比べて大幅に触媒活性が向上していることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 敏男
東京都江東区東陽1-7-12

(72)発明者 安部 聡
愛媛県新居浜市前田町11-39

(72)発明者 加茂 哲郎
千葉県市川市曾谷5-20-13

(72)発明者 鈴木 孝雄
東京都杉並区宮前5-21-30